## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-209046

(43) Date of publication of application: 25.07.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/027 G03F 7/004 G03F 7/11 G03F 7/38 H01L 21/3065

(21)Application number: 2002-007228

(71)Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing:

16.01.2002

(72)Inventor: KAWAI KENJI

643

127

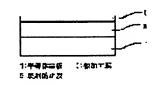
<::

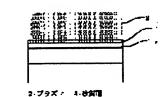
## (54) RESIST PATTERN FORMING METHOD AND SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING METHOD

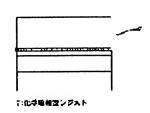
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a resist pattern with high accuracy even on an underlayer film including a basic substance by controlling an oxygen deficiency/activity phenomenon at the interface between the underlayer film including a basic substance and a chemically amplified resist formed thereon.

SOLUTION: This method comprises a step for performing a surface reforming process to expose the underlayer film surface including the basic substance to the plasma of gas including carbon gas, a step for coating the chemically amplified resist film of the underlayer film, and a step for patterning the chemically amplified resist through the exposing and development processes thereof.







## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] The resist pattern formation approach equipped with surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali into the plasma using the gas containing carbon, the process which forms a chemistry magnification mold resist on said substrate film by which surface preparation was carried out, and the process which performs exposure and a development to said chemistry magnification mold resist, and carries out patterning of said chemistry magnification mold resist.

[Claim 2] The gas containing carbon is the resist pattern formation approach according to claim 1 characterized by being fluorocarbon, hydro fluorocarbon, a hydrocarbon, hexamethyldisilazane, CO and CO2, and gas containing at least one or more of R-OH (alcohols).

[Claim 3] The substrate film is the resist pattern formation approach according to claim 1 characterized by including at least one or more of SiON, and SiN, TiN, WN, TaN, BN, CN(s), AlN (s), GaN(s) and GeN(s).

[Claim 4] The substrate film is the resist pattern formation approach according to claim 1 characterized by being the antireflection film.

[Claim 5] The resist pattern formation approach equipped with surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali to ozone gas, the process which forms the chemistry magnification mold resist film on said substrate film by which surface preparation was carried out, and the process which performs exposure and a development to said chemistry magnification mold resist, and carries out patterning of said chemistry magnification mold resist.

[Claim 6] The resist pattern formation approach equipped with surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali to the elevated-temperature gas containing oxygen, the process which forms the chemistry magnification mold resist film on said substrate film by which surface preparation was carried out, and the process which performs exposure and a development to said chemistry magnification mold resist, and carries out patterning of said chemistry magnification mold resist.

[Claim 7] The elevated-temperature gas containing oxygen is the resist pattern formation approach according to claim 6 characterized by being N2O or O2.

[Claim 8] The resist pattern formation approach which is the resist pattern formation approach equipped with the process which forms the substrate film containing an alkali on a substrate, the process which form the chemistry magnification mold resist film on said substrate film, and the process which perform exposure and a development to said chemistry magnification mold resist, and carry out patterning of said chemistry magnification mold resist, and is characterized by to perform said exposure where it gave potential to said substrate with an electrical-potential-difference impression means and polarization of said substrate film is carried out.

[Claim 9] An electrical-potential-difference impression means is the resist pattern formation approach according to claim 8 characterized by being high-frequency voltage.

[Claim 10] An electrical-potential-difference impression means is the resist pattern formation approach according to claim 8 characterized by giving potential to this base through the stage in which the substrate was laid.

[Claim 11] The manufacture approach of the semiconductor device equipped with the process which

etches the substrate film using the resist pattern formed using claim 1 thru/or the resist pattern formation approach given in ten.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist pattern formation approach for precision to improve a chemistry magnification mold resist patterning on the substrate film which contains an alkali especially about the manufacture approach of a semiconductor device of having used the resist pattern formation approach and this, and the manufacture approach of the semiconductor device using this approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 10 and drawing 11 are the sectional views showing the manufacture approach of the conventional semiconductor device of having used the chemistry magnification mold resist. With reference to drawing 10 (a), sequential formation of the processed film 103, the antireflection film 105, and the chemistry magnification mold resist 107 of a positive type is carried out on the semi-conductor substrate 101. Next, with reference to drawing 10 (b), the excimer laser light 111 is irradiated through the photo mask 109 which arranged the desired pattern on the semi-conductor substrate 101, and the chemistry magnification mold resist 107 is exposed. At this time, H+ which is proton acid occurs within the chemistry magnification mold resist 107 in exposure section 107a by which light was irradiated. Resist resin etc. acts as a catalyst which causes a chemical change, and this proton acid is changed to the matter which dissolves in a developer. [0003] Next, by developing the exposed chemistry magnification mold resist 107 with reference to drawing 10 (c), exposure section 107a is dissolved and resist pattern 107c is formed because unexposed part 107b remains. Next, antireflection-film pattern 105b is formed by etching the antireflection film 105 by using resist pattern 107c as a mask with reference to drawing 11 (a). [0004] Next, with reference to drawing 11 (b), the processed film 103 is etched into a mask for resist putter 107c and antireflection-film pattern 105b, and desired processed film pattern 103a is obtained. Then, a resist pattern is removed and a desired semiconductor device is completed through a predetermined process.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above conventional techniques, if the antireflection film which is substrate film of a chemistry magnification mold resist contains the alkali which is easy to give an electron, as shown in <u>drawing 12</u>, in the interface of a resist and the antireflection film, the solubility to the developer of a resist will fall according to the so-called acid deactivation phenomenon of causing the electron with which the proton acid (H+) generated in the resist was supplied from the antireflection film, and neutralization.

[0006] Consequently, as shown in <u>drawing 10</u> (c), it becomes the configuration in which the lower part of resist pattern 107c lengthened the skirt. There was a trouble that a processed film pattern would become thicker than a desired dimension, or would become the stage gap configuration where the shoulder fell, and control of dimensional accuracy would become difficult about such a resist pattern if the processed film is etched into a mask. In addition, in the case of a negative mold (an unexposed part dissolves in a developer), although the chemistry magnification mold resist mentioned above assumed the positive type (the exposure section dissolves in a developer), the lower part of a resist pattern became thin conversely, consequently that a resist pattern tends to fall, it became and there were same troubles -- a processed film pattern becomes thin.

[0007] Made in order that the invention in this application might solve the above problems, the 1st purpose offers the resist pattern formation approach which can form an accurate resist pattern also on the substrate film containing an alkali.

[0008] Moreover, the 2nd purpose offers the manufacture approach of a semiconductor device of having used the above-mentioned resist pattern formation approach.

[Means for Solving the Problem] It has the process which performs exposure and a development to the process and chemistry magnification mold resist which form a chemistry magnification mold resist on the substrate film by which surface preparation was carried out to surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali into the plasma using the gas containing carbon, and carries out patterning of the chemistry magnification mold resist. [0010] Moreover, let the gas containing carbon be fluorocarbon, hydro fluorocarbon, a hydrocarbon, hexamethyldisilazane, CO and CO2, and gas containing at least one or more of R-OH (alcohols). [0011] Moreover, it is made for the substrate film to contain at least one or more of SiON, and SiN, TiN, WN, TaN, BN, CN(s), AlN(s), GaN(s) and GeN(s).

[0012] Moreover, let the substrate film be an antireflection film.

[0013] Moreover, it has the process which performs exposure and a development to the process and chemistry magnification mold resist which form the chemistry magnification mold resist film on the substrate film by which surface preparation was carried out to surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali to ozone gas, and carries out patterning of the chemistry magnification mold resist.

[0014] Moreover, it has the process which performs exposure and a development to the process and chemistry magnification mold resist which form the chemistry magnification mold resist film on the substrate film by which surface preparation was carried out to surface down stream processing which exposes the substrate film front face containing an alkali to the elevated-temperature gas containing oxygen, and carries out patterning of the chemistry magnification mold resist.

[0015] Moreover, the elevated-temperature gas containing oxygen is set to N2O or O2.

[0016] Moreover, it has the process which performs exposure and a development to the process which forms the substrate film containing an alkali on a substrate, the process which forms the chemistry magnification mold resist film on the substrate film, and a chemistry magnification mold resist, and carries out patterning of the chemistry magnification mold resist, and it is made to expose, where it gave potential to the substrate with the electrical-potential-difference impression means and polarization of the substrate film is carried out.

[0017] Moreover, let an electrical-potential-difference impression means be high-frequency voltage. [0018] Moreover, an electrical-potential-difference impression means gives potential to this base

through the stage in which the substrate was laid.

[0019] Moreover, the substrate film is etched using the above-mentioned approach.

[Embodiment of the Invention] Gestalt 1. drawing 1 thru/or drawing 3 of operation is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 1 of operation of the invention in this application. In addition, in the following explanation, the sign identically same into a considerable part is attached, and the explanation is omitted.

[0021] With reference to drawing 1 (a), on the semi-conductor substrate 1, the mixed gas of SiH4 (silane) and H2 (hydrogen) or the mixed gas of SiH4 and N2 (nitrogen) is used, and the processed film 3 which consists of polish recon under 600 degrees C - 700 degrees C formation temperature conditions is formed with a reduced pressure CVD method. You may make it diffuse an impurity by heat treatment at this time, using PH3 and AsH3 as a source of an impurity. Next, on this processed film 3, by the plasma-CVD method, the mixed gas of SiH4, NH3 (ammonia), and N2O (dinitrogen oxide) is used, and the matter 5 in which basicity is shown under 300 degrees C - 450 degrees C formation temperature conditions, for example, the antireflection film which consists of SiON (acid

silicon nitride) containing N, is formed. [0022] As an antireflection film 5 in which basicity is shown, SiN (silicon nitride), TiN (titanium nitride), etc. may be used other than above SiON. SiN is formed by the plasma-CVD method using the mixed gas of SiH4, NH3, and H2 under 300 degrees C - 450 degrees C formation temperature

## conditions.

[0023] Next, the gas containing C (carbon) is plasma-ized with reference to drawing 1 (b), and the front face of an antireflection film 5 is reformed by exposing the semi-conductor substrate 1 to this plasma 2. The plasma 2 makes the gas which contains C under the pressure of 1.33Pa - 133Pa discharge using an ICP mold plasma reactor or 2 cycle parallel monotonous mold plasma reactor, and is formed. The time amount exposed to the plasma 2 is 5 seconds - a 30-second about room. Of this surface treatment, the reforming layer 4 which consists of a CF system polymer (CxFy) with a thickness of 1-20nm is formed in the front face of an antireflection film 5.

[0024] As gas containing C, the gas containing fluorocarbon system gas, hydrocarbon system gas, hydrocarbon system gas, HMDS (hexamethyldisilazane: (CH3) (3Si) 2NH), CO (carbon dioxide gas) and CO2 (carbon dioxide), and at least one or more R-OH (alcohols) [R:alkyl group] is used, for example.

[0025] Here, fluorocarbon system gas is CF4 (tetra-FURORO methane), C4F8 (OKUTAFURORO cyclobutane), C5F8 (OKUTAFURORO cyclopentene), C4F6 (hexa FURORO -1, 3-butadiene), C2F6 (hexa FURORO ethane), C3F8 (OKUTAFURORO propane), etc. Moreover, hydro fluorocarbon system gas is CHF3 (TORIFURORO methane), CH2F2 (JIFURORO methane), CH3F (mono-FURORO methane), etc. Moreover, hydrocarbon system gas is CH4 (methane), C2H2 (acetylene), C2H4 (ethylene), etc.

[0026] Next, with reference to drawing 1 (c), the chemistry magnification mold resist film 7 of 500nm of thickness is formed on the antireflection film 5 with which the reforming layer 4 was formed in the front face. As chemistry magnification mold resist film 7, the commercial positive resist (TDUR-P015: TOKYO OHKA KOGYO make) was used. Next, with reference to drawing 2 (a), through the photo mask 9 which arranged the desired pattern, the excimer laser light 11, such as KrF (wavelength of 248nm) and ArF (wavelength of 193nm), is irradiated, and the chemistry magnification mold resist 7 is exposed on the semi-conductor substrate 1.

[0027] Although proton acid (H+) arises in exposure partial 7a of a resist as a catalyst which promotes a chemical change at this time, the reforming layer 4 formed in the front face of the antireflection film 5 which is substrate film turns into a block layer which blocks supply of the electron from the antireflection film 5, and the neutralization (acid deactivation phenomenon) in the interface of a resist and the antireflection film is controlled.

[0028] Consequently, with reference to <u>drawing 2</u> (b), in a subsequent development, the solubility to the developer of exposure partial 7a improves, and resist pattern 7c in which unexposed part part 7b is formed by remaining becomes a good configuration without skirt length. Moreover, an antireflection-film front face serves as hydrophobicity by the above surface preparation, and the adhesion of a resist and the antireflection film also improves.

[0029] Next, with reference to drawing 2 (c), using the plasma of the mixed gas of CF4, O2, and Ar which were controlled by 2 cycle parallel monotonous mold etching system by the pressure of 10mTorr - 800mTorr in resist pattern 7c at the mask, the reforming layer 4 and the antireflection film 5 are etched, and antireflection-film pattern 5a is formed. In addition, the mixed gas which added CHF3 gas further may be used for the above-mentioned mixed gas.

[0030] Next, with reference to <u>drawing 3</u>, the processed film 3 is etched using the plasma of the mixed gas of Cl2 and O2 controlled by the ICP mold or the ECR mold etching system by the pressure of 0.2-10Pa at the mask in resist pattern 7c and antireflection-film pattern 5a, or the mixed gas of HBr and O2, and processed film pattern 3a is formed. Then, resist pattern 7c which became unnecessary is removed, and a desired semiconductor device is completed through a predetermined process.

[0031] As mentioned above, according to invention concerning the gestalt 1 of operation, by exposing the antireflection-film front face containing the alkali used as the substrate in which a chemistry magnification mold resist should be formed to the plasma using the gas containing C, since the neutralization in the interface of the antireflection film and a chemistry magnification mold resist is controlled in the case of the exposure in chemistry magnification mold resist pattern formation, a resist pattern with a good configuration is obtained.

[0032] Moreover, since the adhesion of a chemistry magnification mold resist and the antireflection film improves by the above-mentioned plasma treatment, prevention \*\*\*\*\* can perform resist

peeling. Consequently, the etching controllability of the processed film which used the chemistry magnification mold resist pattern as the mask can improve, and a semiconductor device with the good high processed \*\*\*\* pattern of a dimensional accuracy controllability can be manufactured. [0033] Although plasma treatment which contains C in the substrate film containing an alkali was performed and the front face was reformed with the gestalt 1 of gestalt 2. implementation of operation, the gestalt of this operation is related with the surface treatment approach with few damages than the plasma. Drawing 4 thru/or drawing 6 are the outline sectional views showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 2 of operation of the invention in this application. Hereafter, it explains to a detail using these drawings. [0034] With reference to drawing 4 (a), sequential formation of the antireflection films 5, such as SiON containing an alkali, is carried out like the gestalt 1 of operation as the processed film 3 which consists of polish recon on the semi-conductor substrate 1, and substrate film. Next, with reference to drawing 4 (b), the front face of the antireflection film 5 on the semi-conductor substrate 1 is exposed to O3 (ozone) gas 6, and the front face of an antireflection film 5 is reformed. [0035] O3 gas 6 lays the semi-conductor substrate 1 using a predetermined processor on the stage set as the temperature of 20 degrees C - 200 degrees C, is in the condition which maintained the pressure in equipment at 100mTorr(s) - 10Torr, and is introduced to the front face of the semiconductor substrate 1 by the force of exhaust air of the ozone gas which occurred in OZONETA. The reforming layer 8 which becomes the front face of an antireflection film 5 from an oxide film (SiOx (0 < x < 2)) with a thickness of 1nm - 10nm by such surface treatment is formed. [0036] Next, with reference to drawing 4 (c), the chemistry magnification mold resist film 7 of the positive type of 500nm of thickness is formed on the antireflection film 5 with which the reforming layer 8 was formed in the front face. Next, with reference to drawing 5 (a), through the photo mask 9 which arranged the desired pattern, the excimer laser light 11, such as KrF (248nm) and ArF (193nm), is irradiated, and the chemistry magnification mold resist 7 is exposed on the semiconductor substrate 1.

[0037] Although proton acid (H+) arises in exposure section 7a of a resist as a catalyst which promotes a chemical change at this time, the reforming layer 8 formed in the front face of the antireflection film 5 which is substrate film turns into a block layer which blocks supply of the electron from the antireflection film 5, and the neutralization (acid deactivation phenomenon) in the interface of a resist and the antireflection film is controlled.

[0038] Consequently, with reference to <u>drawing 5</u> (b), in a subsequent development, the solubility to the developer of exposure section 7a improves, and resist pattern 7c in which unexposed part 7b is formed by remaining becomes a good configuration without skirt length. Moreover, since a semi-conductor substrate is only exposed to a gas ambient atmosphere, like [ when performing plasma treatment ], there are few charge-up damages by the plasma, and they can prevent destruction of gate dielectric film etc.

[0039] Hereafter, like the case of the gestalt 1 of operation, with reference to drawing 5 (c), the reforming layer 8 and the antireflection film 5 are etched into a mask for resist pattern 7c, and antireflection-film pattern 5a is formed. Then, with reference to drawing 6, the processed film 3 is etched into a mask for resist pattern 7c and antireflection-film pattern 5a, and processed film pattern 3a is formed. Resist pattern 7c which became unnecessary at the end is removed, and a semiconductor device is completed through a predetermined process.

[0040] As mentioned above, according to invention concerning the gestalt 2 of operation, by exposing the antireflection-film front face containing the alkali used as the substrate in which a chemistry magnification mold resist should be formed to O3 gas, the neutralization in the interface of the antireflection film and a chemistry magnification mold resist is controlled in the case of the exposure at the time of chemistry magnification mold resist pattern formation, and a resist pattern with a good configuration is obtained. Consequently, the etching controllability of the processed film which used this resist pattern as the mask can improve, and a semiconductor device with the good high processed \*\*\*\* pattern configuration of a dimensional accuracy controllability can be manufactured.

[0041] Moreover, since a reforming layer is formed only by exposing to O3 gas, when plasma treatment is performed, the charge-up damage by the plasma can be reduced like, and a reliable

semiconductor device can be manufactured.

[0042] Although the antireflection film front face which is the substrate of a chemistry magnification mold resist was reformed by ozone gas with the gestalt 2 of gestalt 3. implementation of operation, elevated-temperature gas, such as N2O containing oxygen and O2, is used instead of ozone gas with the gestalt of this operation. Other processes are the same as the gestalt 2 of operation. Using a predetermined processor, such elevated-temperature gas lays the semi-conductor substrate 1 on a stage, and is introduced to the front face of the semi-conductor substrate 1 by the force of exhaust air of the above-mentioned gas heated to the 600 degrees C - 1000 degrees C elevated temperature with the fission reactor where the pressure in equipment is maintained at 100mTorr(s) - 10Torr. [0043] As mentioned above, according to invention concerning the gestalt 3 of operation, by exposing the antireflection film front face containing the alkali used as the substrate in which a chemistry magnification mold resist should be formed to elevated-temperature gas, such as OON22 gas containing oxygen, the neutralization in the interface of an antireflection film and a chemistry magnification mold resist is controlled in the case of the exposure at the time of chemistry magnification mold resist pattern formation, and a resist pattern with a good configuration is obtained. Consequently, the etching controllability of the processed film which used this resist pattern as the mask can improve, and a semiconductor device with the good high processed \*\*\*\* pattern configuration of a dimensional accuracy controllability can be manufactured. [0044] Furthermore, since a reforming layer is formed only by exposing to OON22 gas, when plasma treatment is performed, the charge-up damage by the plasma can be reduced like, and a reliable semiconductor device can be manufactured.

[0045] In the gestalt 1 of gestalt 4. implementation of operation thru/or 3, neutralization of the proton acid in the resist generated near an interface with the substrate film (H+) is controlled by forming a reforming layer in the substrate film front face containing an alkali, and giving an electric action to a semi-conductor substrate with the gestalt of this operation, although neutralization was controlled by blocking supply of the electron from the substrate film to a resist.

[0046] <u>Drawing 7</u> and <u>drawing 8</u> are the outline sectional views showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 3 of operation of the invention in this application. With reference to <u>drawing 7</u> (a), sequential formation of the antireflection films 5, such as SiON containing an alkali, is carried out as the processed film 3 which consists of polish recon on the semi-conductor substrate 1, and substrate film. Next, with reference to <u>drawing 7</u> (b), the chemistry magnification mold resist film 7 is formed on the antireflection film 5.

[0047] Next, with reference to <u>drawing 7</u> (c), through the photo mask 9 which arranged the desired pattern, the excimer laser light 11, such as KrF (248nm) and ArF (193nm), is irradiated, and the chemistry magnification mold resist 7 is exposed on the semi-conductor substrate 1. At this time, forward predetermined potential is given to the semi-conductor substrate 1 by the electrical-potential-difference impression means 10. Potential may be directly given to the semi-conductor substrate 1, and may be indirectly given by impressing an electrical potential difference to stages, such as semiconductor fabrication machines and equipment with which the semi-conductor substrate 1 is laid.

[0048] Drawing 9 is the fragmentary sectional view of the semiconductor device which shows the appearance of the charge in the antireflection film 5 at the time of giving forward potential typically to a semi-conductor substrate. If forward potential is given to the semi-conductor substrate 1 with reference to drawing 9, the charge in an antireflection film 5 will polarize and negative charge (electron) will gather for positive charge and its opposed face in a front face. In this condition, exposure of the chemistry magnification mold resist 7 generates proton acid (H+) in exposure section 7a as a catalyst which promotes a chemical reaction. On the other hand, the electron in it polarizes the basic antireflection film 5 as mentioned above, it will be in the condition that the trap was carried out so to speak, and the basic property to supply an electron will become weaker.

[0049] Consequently, as supply of the electron from the antireflection film 5 decreases, neutralization with the proton acid in a resist (H+) and an electron is controlled and it is shown in

neutralization with the proton acid in a resist (H+) and an electron is controlled and it is shown in drawing 8 (a), in a subsequent development, the solubility to the developer of exposure section 7a improves, and resist pattern 7c in which unexposed part 7b is formed by remaining becomes a good configuration without skirt length.

[0050] Hereafter, like the gestalt 1 of operation, with reference to drawing 8 (b), the antireflection film 5 is etched into a mask for resist pattern 7c, and antireflection-film pattern 5a is formed. Next, with reference to drawing 8 (c), the processed film 3 is etched into a mask for resist pattern 7c and antireflection-film pattern 5a, and processed film pattern 3a is formed. Then, resist pattern 7c which became unnecessary is removed, and a semiconductor device is completed through a predetermined process.

[0051] In addition, since the proton acid in a resist (H+) will be opposed with the positive charge which polarized and gathered in the antireflection-film front face and the catalytic reaction in a resist pars basilaris ossis occipitalis will fall if too not much strong, the forward potential given by the electrical-potential-difference impression means 10 has a possibility that a configuration may get worse on the contrary. Therefore, the forward potential given is large to extent which can carry out the trap of the electron, it is necessary to be potential small to extent which does not repel proton acid (H+), and its potential which is +100V-1000V is desirable.

[0052] Moreover, although applied voltage was forward direct current voltage in the above-mentioned example, high-frequency voltage is impressed, and the same effectiveness is done so even if proton acid (H+) moves near an interface with an antireflection film in the inside of resist exposure section 7a, vibrating up and down. It is desirable that it is 100kHz - 20MHz H+ ion which is proton acid follows in whose footsteps as a RF.

[0053] As mentioned above, since the property as basicity in which the trap of the electron in an antireflection film is carried out, and it supplies the electron of an antireflection film by giving forward potential to a semi-conductor substrate becomes weaker according to invention concerning the gestalt 4 of operation, deactivation of the proton acid in a chemistry magnification mold resist (H+) is controlled, and a resist pattern with a good configuration is obtained. Consequently, the etching controllability of the processed film which used this resist pattern as the mask can improve, and a semiconductor device with the good high processed \*\*\*\* pattern configuration of a dimensional accuracy controllability can be obtained.

[0054] In addition, although the case where the substrate film in which basicity is shown was an antireflection film was assumed with the gestalt of each operation mentioned above, if it is the substrate film in which it is not necessarily restricted to this and basicity is shown including an alkali, applying on any substrate film is possible. For example, it is applicable also on the ingredient which contains N, such as BN (boron nitride), CN (nitriding carbon), AlN (alumimium nitride), GaN (gallium nitride), and GeN (nitriding germanium), as TiN, WN (nitriding tungsten) and TaN (tantalum nitride) as barrier metal film, and film of the other application. Moreover, although the chemistry magnification mold resist assumed the case where it was a positive type, even if it is a negative mold, it cannot be overemphasized that the same effectiveness is done so.

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as mentioned above, it does effectiveness as taken below so. Since surface preparation of the substrate film front face containing an alkali is carried out with the gas plasma containing carbon according to invention concerning claim 1, precision can improve [ patterning ] the chemistry magnification mold resist formed on it. [0056] Moreover, according to invention concerning claim 2, further, the adhesion of the substrate film and a chemistry magnification mold resist can improve, and resist peeling can be prevented. [0057] Moreover, according to invention concerning claim 3, a resist pattern with a precision high also on substrate film like SiON, and SiN, TiN, WN, TaN, BN, CN, AlN, GaN and GeN can be formed.

[0058] Moreover, according to invention concerning claim 4, further, since reflection of exposure light can be prevented, a resist pattern with a more high precision can be formed.

[0059] Moreover, since the substrate film front face containing an alkali is exposed to ozone gas according to invention concerning claim 5, while precision can improve [ patterning ] the chemistry magnification mold resist formed on it, since the damage to the substrate film can be lessened, reliable patterning can be carried out.

[0060] Moreover, since the substrate film front face containing an alkali is exposed to the elevated-temperature gas containing oxygen according to invention concerning claim 6, while precision can improve [patterning] the chemistry magnification mold resist formed on it, since the damage to the

substrate film can be lessened, reliable patterning can be carried out.

[0061] Moreover, according to invention concerning claim 7, a chemistry magnification mold resist can be formed with a sufficient precision using N2O or simple gas like O2 as elevated-temperature gas.

[0062] Moreover, since the substrate film which gives forward potential to a substrate and contains an alkali is polarized according to invention concerning claim 8, precision can improve [ patterning ] the chemistry magnification mold resist formed on it.

[0063] Moreover, according to invention concerning claim 9, further, since the controllability of applied voltage improves, patterning of the stable chemistry magnification mold resist can be carried out.

[0064] Moreover, according to invention concerning claim 10, patterning of an accurate chemistry magnification mold resist can be carried out using the existing semiconductor fabrication machines and equipment.

[0065] Moreover, according to invention concerning claim 11, since the processed film can be etched into a mask, the etching controllability of the processed film can improve an accurate resist pattern, and a semiconductor device with the good high processed \*\*\*\* pattern configuration of a dimensional accuracy controllability can be obtained.

[Translation done.]

8/23/2006

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 1 of operation of the invention in this application.

[Drawing 2] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 1 of operation of the invention in this application.

[Drawing 3] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 1 of operation of the invention in this application.

[Drawing 4] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 2 of operation of the invention in this application.

[<u>Drawing 5</u>] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 2 of operation of the invention in this application.

[Drawing 6] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 2 of operation of the invention in this application.

[Drawing 7] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 3 of operation of the invention in this application.

[Drawing 8] It is the outline sectional view showing the production process of the semiconductor device concerning the gestalt 3 of operation of the invention in this application.

[Drawing 9] It is the outline fragmentary sectional view showing a part of production process of the semiconductor device concerning the gestalt 3 of operation of the invention in this application.

[Drawing 10] It is the outline sectional view showing the production process of the conventional semiconductor device.

[Drawing 11] It is the outline sectional view showing the production process of the conventional semiconductor device.

[Drawing 12] It is the outline sectional view of the semiconductor device for explaining the conventional trouble.

[Description of Notations]

- 1. Semi-conductor Substrate
- 2. Plasma
- 3. Processed Film
- 4. Surface Treatment Layer
- 5. Antireflection Film
- 6. Ozone Gas
- 7. Chemistry Magnification Mold Resist
- 8. Surface Treatment Layer
- 10. Electrical-Potential-Difference Impression Means
- 11. Excimer Laser Light

[Translation done.]

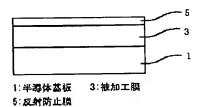
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

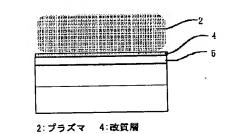
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DRAWINGS**

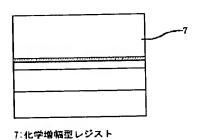
## [Drawing 1]



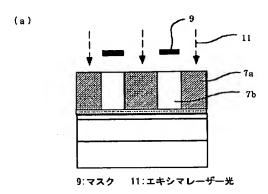
(ь)

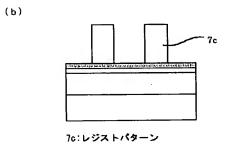


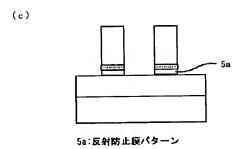
(c)

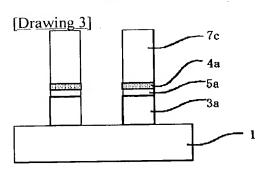


[Drawing 2]



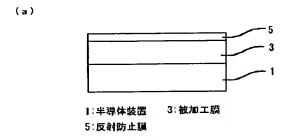


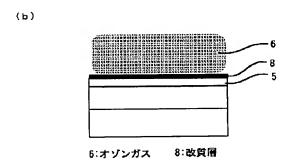


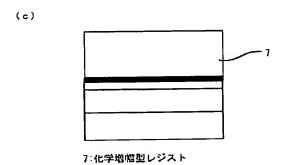


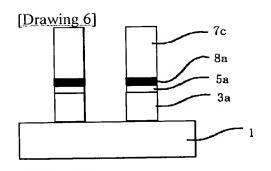
3a:被加工膜パターン

[Drawing 4]



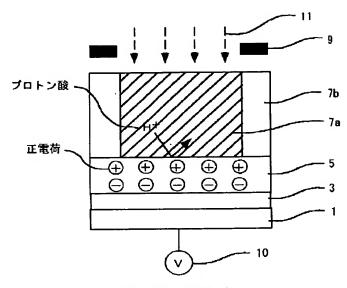




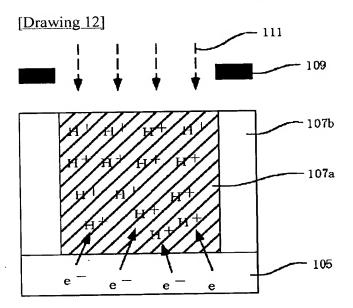


3a:被加工膜パターン

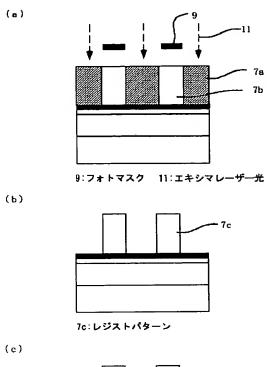
[Drawing 9]

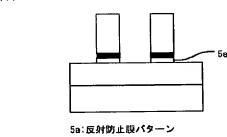


5: 反射防止膜 7a: 露光部 7b:未露光部 10: 電圧印加手段

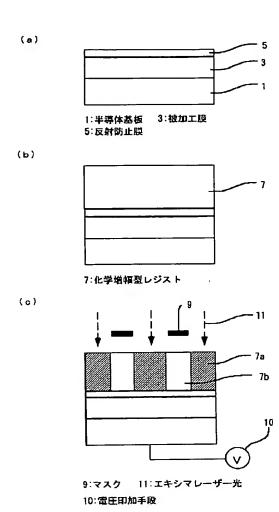


[Drawing 5]



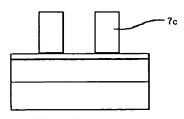


[Drawing 7]



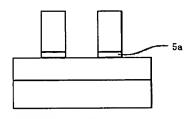
[Drawing 8]

(a)



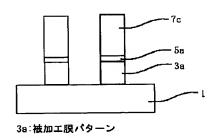
7: レジストパターン

(b)



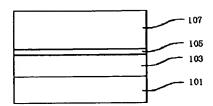
5a:反射防止膜パターン

(c)

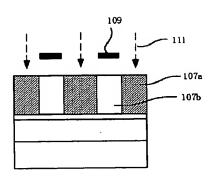


[Drawing 10]

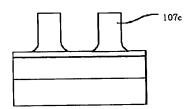




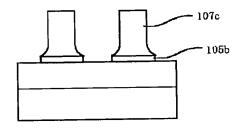
(ъ)



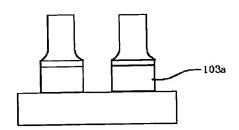
(c)



# [Drawing 11]



(b)



[Translation done.]

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-209046 (P2003-209046A)

(43)公開日 平成15年7月25日(2003.7.25)

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
(51) Int.Cl.7		識別記号	<b>F</b> I				テーマコード(参考)		
H01L	21/027			G03F	7/004		503A	2H025	
G03F	7/004	503			7/11		503	2H096	
	7/11	503			7/38		501	5 F 0 0 4	
	7/38	5 0 1		H01L	21/30		563	5 F O 4 6	
H01L	21/3065						502Z		
			審査請求	未請求 請	求項の数11	OL	(全 11 頁)	最終頁に続く	

(21)出願番号

特願2002-7228(P2002-7228)

(22)出顧日

平成14年1月16日(2002.1.16)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 川井 健治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法および半導体装置の製造方法

## (57)【要約】

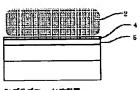
【課題】 塩基性物質を含む下地膜とその上に形成され る化学増幅型レジストとの界面における酸失活現象を抑 制し、塩基性物質を含む下地膜上でも精度の高いレジス トパターンを形成する。

【解決手段】 塩基性物質を含む下地膜表面をカーボン ガスを含むガスによるプラズマを晒す表面改質処理を行 う工程と下地膜上に化学増幅型レジスト膜を塗布する工 程と化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って 化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備える ようにしたものである。

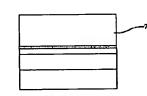


(b)

(c)



2: プラズマ 4: 改貨階



7:化学増福型レジスト

#### 【特許請求の範囲】

【請求項 I 】 塩基性物質を含む下地膜表面をカーボンを含むガスを用いたプラズマ中に晒す表面処理工程と、表面処理された前記下地膜上に化学増幅型レジストを形成する工程と、

1

前記化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って 前記化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備 えたレジストパターン形成方法。

【請求項2】 カーボンを含むガスは、フロロカーボン、ハイドロフロロカーボン、ハイドロカーボン、ヘキ 10 サメチルジシラザン、CO、CO2、R-OH(アルコール類)の内の少なくとも一つ以上を含むガスであることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項3】 下地膜は、SiON、SiN、TiN、WN、TaN、BN、CN、AIN、GaN、GeNの内の少なくとも一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項4】 下地膜は、反射防止膜であることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項5】 塩基性物質を含む下地膜表面をオゾンガスに晒す表面処理工程と、

表面処理された前記下地膜上に化学増幅型レジスト膜を 形成する工程と、

前記化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って 前記化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備 えたレジストパターン形成方法。

【請求項6】 塩基性物質を含む下地膜表面を酸素を含む高温ガスに晒す表面処理工程と、

表面処理された前記下地膜上に化学増幅型レジスト膜を 30 形成する工程と、

前記化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って 前記化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備 えたレジストパターン形成方法。

【請求項7】 酸素を含む高温ガスは、N2 OまたはO2 であることを特徴とする請求項6記載のレジストパターン形成方法。

【請求項8】 基板上に塩基性物質を含む下地膜を形成する工程と、

前記下地膜上に化学増幅型レジスト膜を形成する工程 と、

前記化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って 前記化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備 えたレジストパターン形成方法であって、

電圧印加手段により前記基板に電位を与え前記下地膜を 分極させた状態で前記露光を行うことを特徴とするレジ ストパターン形成方法。

【請求項9】 電圧印加手段は、髙周波電圧であることを特徴とする請求項8記載のレジストパターン形成方法。

【請求項10】 電圧印加手段は、基板が載置されたステージを介して該基盤に電位を与えることを特徴とする請求項8記載のレジストパターン形成方法。

2

【請求項11】 請求項1ないし10記載のレジストパターン形成方法を用いて形成されたレジストパターンを用いて、下地膜をエッチングする工程を備えた半導体装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターン 形成方法およびこれを用いた半導体装置の製造方法に関 し、特に、塩基性物質を含む下地膜上に化学増幅型レジ ストを精度良くパターニングするためのレジストパター ン形成方法およびこの方法を用いた半導体装置の製造方 法に関するものである。

### [000.2]

【従来の技術】図10および図11は、化学増幅型レジストを用いた従来の半導体装置の製造方法を示す断面図である。図10(a)を参照して、半導体基板101上に被加工膜103、反射防止膜105およびポジ型の化学増幅型レジスト107を順次形成する。次に、図10(b)を参照して、半導体基板101上に所望のパターンを配したフォトマスク109を介してエキシマレーザー光111を照射し、化学増幅型レジスト107内では光が照射された露光部107aにプロトン酸であるHが発生する。このプロトン酸はレジスト樹脂などが化学変化を起こす触媒として作用し、現像液に溶解する物質へと変化させる。

【0003】次に、図10(c)を参照して、露光された化学増幅型レジスト107を現像することによって露光部107aを溶解し、未露光部107bが残存することでレジストパターン107cが形成される。次に、図11(a)を参照して、レジストパターン107cをマスクとして、反射防止膜105をエッチングすることにより、反射防止膜パターン105bを形成する。

【0004】次に、図11(b)を参照して、レジストパター107cおよび反射防止膜パターン105bをマスクに被加工膜103をエッチングし、所望の被加工膜40パターン103aを得る。その後、レジストパターンを除去し、所定のプロセスを経て所望の半導体装置が完成する。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような従来技術においては、化学増幅型レジストの下地膜である反射防止膜が電子を与えやすい塩基性物質を含んでいると、図12に示すように、レジストと反射防止膜との界面において、レジストで発生したプロトン酸

(H<sup>\*</sup>)が反射防止膜から供給された電子と中和反応を 50 起こす、いわゆる酸失活現象によりレジストの現像液へ の溶解性が低下する。

【0006】その結果、図10(c)に示すように、レジストパターン107cの下部が裾を引いたような形状となる。このようなレジストパターンをマスクに被加工膜をエッチングすると、被加工膜パターンが所望の寸法よりも太くなったり、肩が落ちたような段ずれ形状となり、寸法精度の制御が困難になるという問題点があった。なお、上述した化学増幅型レジストはポジ型(露光部が現像液に溶解する)を想定したが、ネガ型(未露光部が現像液に溶解する)の場合には、レジストパタンの10下部が逆に細くなり、その結果、レジストパターンが倒れやすくなったり、被加工膜パターンが細くなるなど、同様の問題点があった。

【0007】本願発明は、上記のような問題を解消するためになされたもので、第1の目的は、塩基性物質を含む下地膜上でも、精度の良いレジストパターンを形成できるレジストパターン形成方法を提供するものである。 【0008】また、第2の目的は、上記レジストパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供するものである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】塩基性物質を含む下地膜表面をカーボンを含むガスを川いたプラズマ中に晒す表面処理工程と表面処理された下地膜上に化学増幅型レジストを形成する工程と化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備えるようにしたものである。

【0010】また、カーボンを含むガスは、フロロカーボン、ハイドロフロロカーボン、ハイドロカーボン、ヘキサメチルジシラザン、CO、CO2、R-OH(アル 30コール類)の内の少なくとも一つ以上を含むガスとしたものである。

【0011】また、下地膜は、SiON、SiN、TiN、WN、TaN、BN、CN、AlN、GaN、GeNの内の少なくとも一つ以上を含むようにしたものである。

【0012】また、下地膜は、反射防止膜としたものである。

【0013】また、塩基性物質を含む下地膜表面をオゾンガスに晒す表面処理工程と表面処理された下地膜上に 40化学増幅型レジスト膜を形成する工程と化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備えるようにしたものである。

【0014】また、塩基性物質を含む下地膜表面を酸素を含む高温ガスに晒す表面処理工程と表面処理された下地膜上に化学増幅型レジスト膜を形成する工程と化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備えるようにしたものである。

【0015】また、酸素を含む高温ガスは、 $N_2$  Oまたは $O_2$  としたものである。

【0016】また、基板上に塩基性物質を含む下地膜を形成する工程と下地膜上に化学増幅型レジスト膜を形成する工程と化学増幅型レジストに露光および現像処理を行って化学増幅型レジストをパターニングする工程とを備え、電圧印加手段により基板に電位を与え下地膜を分極させた状態で露光を行うようにしたものである。

【0017】また、電圧印加手段は、高周波電圧としたものである。

【0018】また、電圧印加手段は、基板が載置されたステージを介して該基盤に電位を与えるようにしたものである。

【0019】また、上記方法を用いて、下地膜をエッチングするものである。

[0020]

20

【発明の実施の形態】実施の形態1.図1ないし図3は、本願発明の実施の形態1に係る半導体装置の製造工程を示す概略断面図である。なお、以下の説明において、同一又は相当部分には同一の符号を付してその説明を省略する。

【0022】塩基性を示す反射防止膜5としては、上記のSiONの他に、SiN(窒化シリコン)、TiN(窒化チタン)などを用いてもよい。SiNは、プラズマCVD法により、 $SiH_4$ 、 $NH_3$  および $H_2$  の混合ガスを用いて、300  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

【0023】次に、図1(b)を参照して、C(カーボン)を含むガスをプラズマ化し、このプラズマ2に半導体基板1を晒すことにより反射防止膜5の表面を改質する。プラズマ2は、ICP型プラズマ反応装置や2周波平行平板型プラズマ反応装置を用いて、1.33Pa~133Paの圧力下でCを含むガスを放電させて形成する。プラズマ2に晒す時間は5秒~30秒間程度である。この表面処理により、反射防止膜5の表面には、厚さ1~20nmのCF系ポリマー(C、F、)からなる50 改質層4が形成される。

【0024】Cを含むガスとしては、例えば、フロロカーボン系ガス、ハイドロフロロカーボン系ガス、ハイドロカーボン系ガス、ハイドロカーボン系ガス、HMDS(ヘキサメチルジシラザン:((CH<sub>3</sub>)3Si)2NH)、CO(炭酸ガス)、CO2(二酸化炭素)、R-OH(アルコール類)[R:アルキル基]を少なくとも一つ以上含むガスを用いる。

【0025】ここで、フロロカーボン系ガスとは、CF4(テトラフロロメタン)、C4F8(オクタフロロシクロペンテクロブタン)、C5F8(オクタフロロシクロペンテン)、C4F6(ヘキサフロロー1、3 -  $\overline{$  -  $\overline{ }$   $\overline$ 

【0026】次に、図1(c)を参照して、表面に改質層4が形成された反射防止膜5上に膜厚500nmの化20学増幅型レジスト膜7を形成する。化学増幅型レジスト膜7として、市販のポジ型レジスト(TDUR-P015:東京応化工業製)を用いた。次に、図2(a)を参照して、所望のパターンを配したフォトマスク9を介して半導体基板1上に、KrF(波長248nm)やArF(波長193nm)などのエキシマレーザー光11を照射し、化学増幅型レジスト7を露光する。

【0027】このとき、レジストの露光部分7aでは化学変化を促進させる触媒としてプロトン酸(H<sup>+</sup>)が生じるが、下地膜である反射防止膜5の表面に形成された改質層4が反射防止膜5からの電子の供給をブロックするブロック層となってレジストと反射防止膜との界面における中和反応(酸失活現象)を抑制する。

【0028】その結果、図2(b)を参照して、その後の現像処理において、露光部分7aの現像液への溶解性が向上し、未露光部分7bが残存して形成されるレジストパターン7cは裾引きのない良好な形状となる。また、上記のような表面処理により反射防止膜表面が疎水性となり、レジストと反射防止膜との密着性も向上する

【0029】次に、図2(c)を参照して、レジストパターン7 cをマスクに、2 周波平行平板型エッチング装置により、 $10mTorr\sim800mTorrの圧力に制御された<math>C$   $F_4$ 、 $O_2$ 、およびA r o 混合ガスのプラズマを用いて、改質層 4 および反射防止膜 5 をエッチングし反射防止膜パターン5 a を形成する。なお、上記混合ガスにさらにC H  $F_3$  ガスを添加した混合ガスを用いてもよい。

【0030】次に、図3を参照して、レジストパターン7c および反射防止膜パターン5a をマスクに、LCP 50

型またはECR型エッチング装置により、0.2~10 Paの圧力に制御されたCl2とO2の混合ガスまたは HBrとO2の混合ガスのプラズマを用いて被加工膜3 をエッチングし、被加工膜パターン3aを形成する。そ の後、不要となったレジストパターン7cを除去し、所 定の工程を経て所望の半導体装置が完成する。

【0031】以上のように、実施の形態1に係る発明によれば、化学増幅型レジストが形成されるべき下地となる塩基性物質を含む反射防止膜表面を、Cを含むガスを用いたプラズマに晒すことにより、化学増幅型レジストパターン形成における露光の際に反射防止膜と化学増幅型レジストとの界面における中和反応が抑制されるので良好な形状を有したレジストパターンが得られる。

【0032】また、上記プラズマ処理により化学増幅型レジストと反射防止膜との密着性が向上するのでレジスト剥れを防止すことができる。その結果、化学増幅型レジストパターンをマスクにした被加工膜のエッチング制御性が向上し、寸法精度制御性の高い良好な被加工膜膜パターンを有した半導体装置を製造することができる。

【0033】実施の形態2.実施の形態1では、塩基性物質を含む下地膜にCを含むプラズマ処理を施してその表面を改質したが、本実施の形態はプラズマよりもダメージが少ない表面処理方法に関するものである。図4ないし図6は、本願発明の実施の形態2に係る半導体装置の製造工程を示す概略断面図である。以下、これらの図を用いて詳細に説明する。

【0034】図4(a)を参照して、実施の形態1と同様に、半導体基板1上にポリシリコンからなる被加工膜3および下地膜として、塩基性物質を含むSiONなどの反射防止膜5を順次形成する。次に、図4(b)を参照して、半導体基板1上の反射防止膜5の表面をO(オゾン)ガス6に晒し、反射防止膜5の表面を改質する。

【0035】 $O_3$  ガス6は、所定の処理装置を用いて、20  $^{\circ}$   $^{$ 

【0036】次に、図4(c)を参照して、表面に改質層8が形成された反射防止膜5上に膜厚500nmのポジ型の化学増幅型レジスト膜7を形成する。次に、図5(a)を参照して、所望のパターンを配したフォトマスク9を介して半導体基板1上に、KrF(248nm)やArF(193nm)などのエキシマレーザー光11を照射し、化学増幅型レジスト7を露光する。

【0037】このとき、レジストの露光部7aでは化学変化を促進させる触媒としてプロトン酸( $H^{+}$ )が生じ

るが、下地膜である反射防止膜5の表面に形成された改質層8が反射防止膜5からの電子の供給をプロックするプロック層となってレジストと反射防止膜との界面における中和反応(酸失活現象)が抑制される。

7

【0038】その結果、図5(b)を参照して、その後の現像処理において、露光部7aの現像液への溶解性が向上し、未露光部7bが残存して形成されるレジストパターン7cは裾引きのない良好な形状となる。また、ガス雰囲気に半導体基板を晒すだけなので、プラズマ処理を施した時のようにプラズマによるチャージアップダメージが少なく、ゲート絶縁膜などの破壊を防止することができる。

【0039】以下、実施の形態1の場合と同様に、図5 (c)を参照して、レジストパターン7cをマスクに、改質層8および反射防止膜5をエッチングし、反射防止膜パターン5aを形成する。その後、図6を参照して、レジストパターン7cおよび反射防止膜パターン5aをマスクに、被加工膜3をエッチングし、被加工膜パターン3aを形成する。最後に、不要となったレジストパターン7cを除去し、所定の工程を経て半導体装置が完成20する。

【0040】以上のように、実施の形態2に係る発明によれば、化学増幅型レジストが形成されるべき下地となる塩基性物質を含む反射防止膜表面を、O。ガスに晒すことにより、化学増幅型レジストパターン形成時の露光の際に反射防止膜と化学増幅型レジストとの界面における中和反応が抑制され良好な形状を有したレジストパターンが得られる。その結果、このレジストパターンをマスクにした被加工膜のエッチング制御性が向上し、寸法精度制御性の高い良好な被加工膜膜パターン形状を有した半導体装置を製造することができる。

【004·1】また、改質層はO。ガスに晒すだけで形成されるので、プラズマ処理を施した時にようにプラズマによるチャージアップダメージを低減でき信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0042】実施の形態3. 実施の形態2では化学増幅型レジストの下地である反射防止膜表面をオゾンガスによって改質したが、本実施の形態では、オゾンガスの代わりに、酸素を含むN2〇やO2などの高温ガスを用いる。その他の工程は実施の形態2と同様である。このような高温ガスは、所定の処理装置を用いて、ステージ上に半導体基板1を載置し、装置内の圧力を100mTorで10Torrに保った状態で、反応炉で600℃~1000℃の高温に加熱した上記ガスを排気の力で半導体基板1の表面まで導入される。

【0043】以上のように、実施の形態3に係る発明によれば、化学増幅型レジストが形成されるべき下地となる塩基性物質を含む反射防止膜表面を、酸素を含むN20やO2ガスなどの高温ガスに晒すことにより、化学増幅型レジストパターン形成時の露光の際に反射防止膜と50

化学増幅型レジストとの界面における中和反応が抑制され良好な形状を有したレジストパターンが得られる。その結果、このレジストパターンをマスクにした被加工膜のエッチング制御性が向上し、寸法精度制御性の高い良好な被加工膜膜パターン形状を有した半導体装置を製造することができる。

【0044】さらに、改質層はN2〇やO2ガスに晒すだけで形成されるので、プラズマ処理を施した時にようにプラズマによるチャージアップダメージを低減でき信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0045】実施の形態 4. 実施の形態 1 ないし3では、塩基性物質を含む下地膜表面に改質層を形成し、下地膜からレジストへの電子の供給をブロックすることにより中和反応を抑制したが、本実施の形態では、半導体基板に電気的作用を与えることによって、下地膜との界面付近に発生するレジスト中のプロトン酸( $H^{+}$ )の中和反応を抑制するものである。

【0046】図7および図8は、本願発明の実施の形態3に係る半導体装置の製造工程を示す概略断面図である。図7(a)を参照して、半導体基板1上にポリシリコンからなる被加工膜3および下地膜として、塩基性物質を含むSiONなどの反射防止膜5を順次形成する。次に、図7(b)を参照して、反射防止膜5上に化学増幅型レジスト膜7を形成する。

【0047】次に、図7(c)を参照して、所望のパターンを配したフォトマスク9を介して半導体基板1上に、KrF(248nm) やArF(193nm) などのエキシマレーザー光11を照射して化学増幅型レジスト7を露光する。このとき、半導体基板1には電圧印加手段10によって所定の正電位が与えられている。電位は、半導体基板1に直接与えてもよいし、半導体基板1が載置される半導体製造装置等のステージに電圧を印加することで間接的に与えてもよい。

【0048】図9は半導体基板に正電位を与えた場合における反射防止膜5中の電荷の様子を模式的に示す半導体装置の部分断面図である。図9を参照して、半導体基板1に正電位が与えられると、反射防止膜5中の電荷が分極し、表面には正の電荷、その対向面には負の電荷

(電子)が集まる。この状態で、化学増幅型レジスト7が露光されると露光部7aには化学反応を促進させる触媒としてプロトン酸  $(H^{\dagger})$  が発生する。一方、塩基性の反射防止膜5はその中の電子が上述のように分極して、いわばトラップされた状態となり、電子を供与する塩基性の性質が弱まる。

【0049】その結果、反射防止膜5からの電子の供給が減少し、レジスト中のプロトン酸(H<sup>†</sup>)と電子との中和反応が抑制され、図8(a)に示すように、その後の現像処理において、露光部7aの現像液への溶解性が向上し、未露光部7bが残存して形成されるレジストパターン7cは裾引きのない良好な形状となる。

【0050】以下、実施の形態1と同様に、図8(b) を参照して、レジストパターン7 cをマスクに反射防止 膜5をエッチングし、反射防止膜パターン5aを形成す る。次に、図8(c)を参照して、レジストパターン7 c および反射防止膜パターン5 a をマスクに被加工膜3 をエッチングし、被加工膜パターン3aを形成する。そ の後、不要となったレジストパターン7 cを除去し、所 定の工程を経て半導体装置が完成する。

【0051】なお、電圧印加手段10によって与えられ る正電位は、あまり強すぎると反射防止膜表面に分極し て集まった正電荷によりレジスト中のプロトン酸

(H<sup>†</sup>) が反発されレジスト底部における触媒反応が低 下するので却って形状が悪化する恐れがある。したがっ て、与えられる正電位は、電子をトラップできる程度に 大きく、プロトン酸 (H<sup>+</sup>) を反発しない程度に小さな 電位である必要があり、+100V~1000Vの電位 が望ましい。

【0052】また、上述の例では印加電圧が正の直流電 圧であったが、高周波電圧を印加しプロトン酸(H<sup>†</sup>) がレジスト露光部7a中を上下に振動しながら反射防止 20 膜との界面付近に移動するようにしても同様の効果を奏 する。高周波としては、プロトン酸であるH<sup>+</sup> イオンが 追随する、100kHz~20MHzであることが望ま

【0053】以上のように、実施の形態4に係る発明に よれば、半導体基板に正電位を与えることによって反射 防止膜中の電子がトラップされ反射防止膜の電子を供給 する塩基性としての性質が弱まるので、化学増幅型レジ スト中のプロトン酸(H<sup>†</sup>)の失活が抑制され良好な形 状を有したレジストパターンが得られる。その結果、こ のレジストパターンをマスクにした被加工膜のエッチン グ制御性が向上し、寸法精度制御性の高い良好な被加工 膜膜パターン形状を有した半導体装置を得ることができ

【0054】なお、上述した各実施の形態では、塩基性 を示す下地膜が反射防止膜である場合を想定したが必ず しもこれに限られるものではなく、塩基性物質を含み塩 基性を示す下地膜であればどのような下地膜上でも適用 することが可能である。例えば、バリアメタル膜として のTiN、WN(窒化タングステン)、TaN(窒化タ ンタル)、またそれ以外の用途の膜としてBN(窒化ボ ロン)、CN(窒化炭素)、AIN(窒化アルミニウ ム)、GaN(窒化ガリウム)、GeN(窒化ゲルマニ ウム)などのNを含む材料上でも適用が可能である。ま た、化学増幅型レジストはポジ型である場合を想定した が、ネガ型であっても同様の効果を奏することは言うま でもない。

[0055]

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されてい るので以下に示すような効果を奏する。請求項1に係る 50

発明によれば、塩基性物質を含む下地膜表面をカーボン を含むガスプラズマで表面処理するので、その上に形成 される化学増幅型レジストを精度良くパターニングする ことができる。

【0056】また、請求項2に係る発明によれば、さら に、下地膜と化学増幅型レジストとの密着性が向上し、 レジスト剥れを防止することができる。

【0057】また、請求項3に係る発明によれば、Si ON, SiN, TiN, WN, TaN, BN, CN, A IN、GaN、GeNのような下地膜上でも、精度の高 いレジストパターンを形成することができる。

【0058】また、請求項4に係る発明によれば、さら に、露光光の反射を防止できるのでより精度の高いレジ ストパターンを形成することができる。

【0059】また、請求項5に係る発明によれば、塩基 性物質を含む下地膜表面をオゾンガスに晒すので、その 上に形成される化学増幅型レジストを精度良くパターニ ングすることができるとともに、下地膜へのダメージを 少なくすることができるので信頼性の高いパターニング をすることができる。

【0060】また、請求項6に係る発明によれば、塩基 性物質を含む下地膜表面を酸素を含む高温ガスに晒すの で、その上に形成される化学増幅型レジストを精度良く パターニングすることができるとともに、下地膜へのダ メージを少なくすることができるので信頼性の高いパタ ーニングをすることができる。

【0061】また、請求項7に係る発明によれば、高温 ガスとしてN2OまたはO2のような簡易なガスを用い て、化学増幅型レジストを精度よく形成できる。

【0062】また、請求項8に係る発明によれば、基板 に正電位を与えて塩基性物質を含む下地膜を分極するの で、その上に形成される化学増幅型レジストを精度良く パターニングすることができる。

【0063】また、請求項9に係る発明によれば、さら に、印加電圧の制御性が向上するので、安定した化学増 幅型レジストのパターニングをすることができる。

【0064】また、請求項10に係る発明によれば、既 存の半導体製造装置を用いて、精度の良い化学増幅型レ ジストのパターニングをすることができる。

【0065】また、請求項11に係る発明によれば、精 度のよいレジストパターンをマスクに被加工膜をエッチ ングすることができるので、被加工膜のエッチング制御 性が向上し、寸法精度制御性の高い良好な被加工膜膜パ ターン形状を有した半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本願発明の実施の形態1に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

本願発明の実施の形態।に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

【図3】 本願発明の実施の形態1に係る半導体装置の

製造工程を示す概略断面図である。

【図4】 本願発明の実施の形態2に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

11

【図5】 本願発明の実施の形態2に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

【図6】 本願発明の実施の形態2に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

【図7】 本願発明の実施の形態3に係る半導体装置の 製造工程を示す概略断面図である。

【図8】 本願発明の実施の形態3に係る半導体装置の 10 5. 反射防止膜 製造工程を示す概略断面図である。

【図9】 本願発明の実施の形態3に係る半導体装置の 製造工程の一部を示す概略部分断面図である。

【図10】 従来の半導体装置の製造工程を示す概略断 面図である。

\*【図11】 従来の半導体装置の製造工程を示す概略断 面図である。

【図12】 従来の問題点を説明するための半導体装置 の概略断面図である。

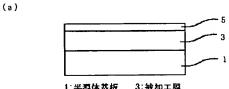
【符号の説明】

- 1. 半導体基板
- 2. プラズマ
- 3. 被加工膜
- 4. 表面改質層
- 6. オゾンガス
- 7. 化学増幅型レジスト
- 8. 表面改質層

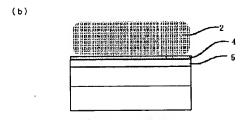
(c)

- 10. 電圧印加手段
- 11. エキシマレーザー光

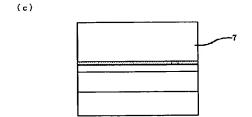
【図1】



- 3:被加工膜 1:半導体基板
- 5:反射防止膜

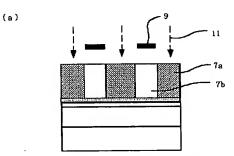


2: プラズマ 4: 改質層

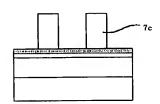


7:化学増幅型レジスト

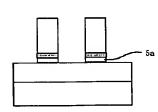
[図2]



9:マスク 11:エキシマレーザー光 (b)

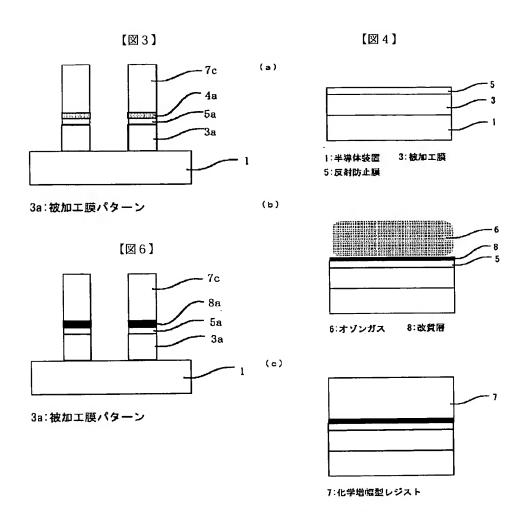


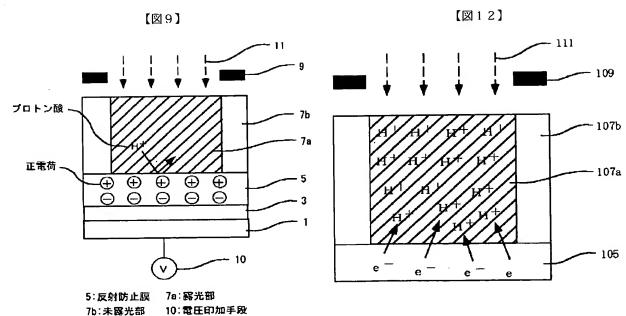
7c:レジストパターン

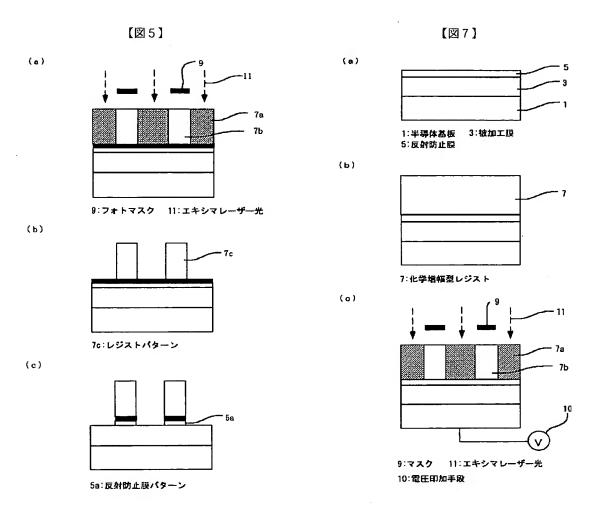


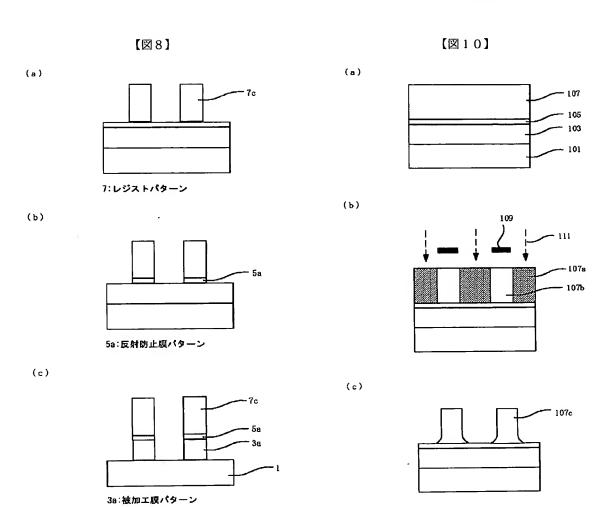
5a:反射防止膜パターン

(8)



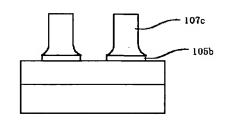




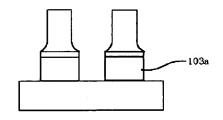


[図11]

(a)



(b)



## フロントページの続き

(51) Int.C1.

識別記号

F I H O 1 L 21/302 テーマコード(参考)

Fターム(参考) 2HO25 AAO3 AAO4 AB16 ACO4 ADO1

ADO3 BEOO BE10 DA34 FA17

2H096 AA25 BA01 BA09 CA06 CA20

DAO3 EAO3 EAO4 GAO8 LA30

5F004 DA01 DA02 DA03 DA15 DA16

DB07 DB08 DB12

5F046 CC01 HA05 HA07